

TAKAHASHI et al.  
"Making Gas Hydrate..."  
Q79574  
Sughrue, Mion PLLC  
202-293-7080

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 3月 4日

出願番号 Application Number: 特願 2003-057688

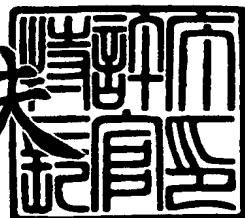
[ST. 10/C]: [JP 2003-057688]

出願人 Applicant(s): 独立行政法人産業技術総合研究所

2004年 1月 30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 325-02871

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03G 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

【氏名】 高橋 正好

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

【氏名】 山本 佳孝

【発明者】

【住所又は居所】 山口県徳山市久米高城3538 徳山工業高等専門学校内

【氏名】 大成 博文

【特許出願人】

【識別番号】 301021533

【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【代表者】 吉川 弘之

【電話番号】 029-861-3280

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 超微小気泡を利用したガスハイドレートの製造方法及びこの製造方法により得られる微粒子状のガスハイドレート

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水中において、水圧 1 気圧以上で、上昇速度が 1 mm/秒よりも遅い性質を示す直径が 50  $\mu$ m 以下のガスの超微小気泡を発生させ、超微小気泡の自己圧縮効果と圧壊現象によりハイドレート核を強制的に生成させると共に、大きな比表面積による気体溶解能により、超微小気泡を水中に溶解させた水溶液を用いてハイドレートを生成することを特徴とするガスハイドレートの製造方法。

【請求項 2】 超微小気泡の自己圧縮効果を利用することにより、水溶液は、環境圧力を元に想定されるガス溶解量以上のガス分子を溶解したものである請求項 1 に記載したガスハイドレートの製造方法。

【請求項 3】 超微小気泡の圧壊現象を利用して準安定領域の限界を踏み越すことにより、ガスハイドレート核を形成させることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載したガスハイドレートの製造方法。

【請求項 4】 超微小気泡を発生させる方法として、旋回 2 相流方式を用いる請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかひとつに記載されたガスハイドレートの製造方法。

【請求項 5】 ハイドレートの形成により消費された気体分子を、超微細ガスバブル発生装置のガス注入口より水溶液中に供給することを特徴とする請求項 4 に記載されたガスハイドレートの製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 ないし請求項 5 のいずれかひとつに記載されたガスハイドレートの製造方法により得られる微粒子状のガスハイドレート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、気体と水とを反応させてガスハイドレートを製造するガスハイドレート製造方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

ガスハイドレートを製造するためには、高圧、低温下で水溶液中に十分な量の気体を溶解させる必要がある。その手法は2つに大別される。すなわち、水溶液中に気体を吹き込むことで気泡を発生させるか、気体中に水溶液を噴霧状にスプレーするかである。なお、前者においてはプロペラ等を利用した攪拌作用により気体の溶解効率を向上させる工夫も認められる。

また、旋回2相流方式を用い超微小気泡を発生させる装置は知られており（特許文献1）、これを用いてガスハイドレートを製造する方法も記載されているがこの方法はハイドレート促進剤を必要とした収率が悪いものであった。（非特許文献1）

**【0003】****【特許文献1】**

特開2000-000447号公報

**【非特許文献1】**

Proceedings of The Fourth International Conference on Gas Hydrate  
“A Novel Manufacturing Method of Gas Hydrate using the Micro-bubble Technology”

**【0004】****【発明が解決しようとする課題】**

固相であるガスハイドレートが水溶液中から生成するためには核形成を必要とする。このガスハイドレート核を形成させるためには強い過冷却条件が必要である。しかし、環境圧力や温度の調整によりこの条件を満たすことは、装置の大型化や多大なエネルギーを必要とするなどの問題点があり、従来の技術における最大の課題であった。また、ハイドレート核が形成された後においても、従来の技術では、ハイドレートの成長に必要なガス分子を溶液中に効率的に供給することが困難であった。これらはハイドレートの生成効率を著しく低下させる要因である。

本発明は、効率よく、ガスハイドレートを製造する方法を見出した。

## 【0005】

### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、超微小気泡のもつ自己圧縮効果と圧壊現象を利用して、気泡近傍における水溶液中の気体溶解量を著しく高めることにより、ガスハイドレートの核形成速度を大幅に向上させる。また、超微小気泡の持つ自己圧縮効果、広大な比表面積、および長い滞留時間を利用して、気泡内の気体を水溶液中に効果的に溶解させることにより、予め形成されたガスハイドレート核およびガスハイドレートの外側に新しいガスハイドレート層を素早く形成させる。これらによりガスハイドレートの生成効率を著しく向上させる。

すなわち、水中において、水圧が1気圧よりも高い条件下で、上昇速度が1m/m/sよりも遅い特徴を持つ、直径が50μm以下の超微小気泡を発生させ、微小気泡の自己圧縮効果を利用して圧壊現象を生じさせる。原理的に、圧壊現象では無限に近い圧力上昇を生じるため、気泡周囲に極めて濃密なガス分子の水溶液中を生成させる。その過程で、準安定条件の限界値を必ず踏み越えるため、ハイドレートの核を強制的に形成させることができる。また、超微小気泡は大きな比表面積を持つため、優れた気体溶解能によりハイドレートの成長に必要なガス分子を供給する。これら2つの性質を特徴とするガスハイドレートの製造方法を見出した。

## 【0006】

### 【発明の実施の形態】

本発明で用いるガスとしては、メタン、エタン、プロパン等の炭化水素類、炭酸ガス、アルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスがある。

図1に示す装置は、気泡直径50μm以下のガスの超微小気泡を発生させる釣鐘状超微小気泡発生装置1である。水注入口2、ガス注入口3、水と超微細ガスバブルの排出口4を備えた内部が空洞の釣鐘状超微細ガスバブル発生装置1を、水中に設置し、環境圧力と水温をコントロールしながら、水注入口2より水を供給すると、釣鐘の空洞中で水が回転するため、遠心力により釣鐘の中央部が減圧状態となり、ガス注入口3よりガスが引き込まれ、超微小気泡が発生する。

図2に示すのは、超微小気泡の上昇速度である。例えば直径が1mmの気泡で

は1秒間に100mm以上も上昇するため、水中で発生した気泡は水表面まで瞬く間に到達して、そこで弾ける。一方、この上昇速度が1mm以下であれば、極めて長い滞留時間を持つので、水中で溶解し、ついには消滅する。1気圧以上の条件で水溶液中において1mm/秒以下の上昇速度を示すのは気泡直径50μm以下の超微小気泡のみである。この超微小気泡は、表面張力による自己圧縮効果と圧壊現象により内部圧力の急激な増加を示す。これは他の気泡では認められない特徴である。

図3に示すのは、超微小気泡が水中において縮小し、ついには消滅（圧壊）する様子である。温度や圧力などの環境条件によって消滅までの時間は変化するが、直径が50μm以下の超微小気泡においてのみこの現象が観測される。なお、気泡内の圧力は次式により示される。

$$P_g = P_l + 4S/d$$

$P_g$ は気泡内の気体圧力、 $P_l$ は水溶液の圧力（環境圧力）、 $S$ は表面張力、 $d$ は気泡の直径である。気泡が縮小して、ついには圧壊（ $d = 0$ ）する過程では、原理的に内部圧力は無限大となる。計算から、蒸留水の場合では、気泡径が10μmでは0.28気圧の圧力上昇、1μmでは2.8気圧、0.1μmでは28気圧の圧力上昇となる。なお、時間軸は環境条件に依存する。

図4に示すのは、生成させた超微小気泡とガスハイドレート粒子を観察する装置である。

高圧容器5に水を入れ、釣鐘状超微小気泡発生装置1を水中に設置し、水ポンプ6、ガスピボンベ7を作動させると、超微小気泡が水中に発生する。発生した超微小気泡などの状態を知るために、液体パーティクルカウンター8及びCCDカメラ9を備え付けた。

### 【0007】

図6に、超微小気泡が水中においてガスハイドレート核を生成するメカニズムを示す。

図3に示したように、超微小気泡は水中において縮小し、ついには圧壊する。その過程において、表面張力の作用により気泡内の圧力が急速に増加する。消滅（圧壊： $d = 0$ ）時においては、原理的に無限に近い圧力まで上昇する。このこ

とは気泡周囲に超微小気泡の圧力に比例して、極めて濃厚な濃度のガス分子が溶解していることを意味する。

この効果により気泡近傍においてガスハイドレートの核が強制的に生成される。図6において示す準安定領域ではガスハイドレートの核形成は確率的な事象である。平衡曲線に近いほど、発生する確率は無限に低くなる。一方、準安定の限界曲線よりも上の条件においては、ハイドレートの核形成は強制的なものであり、核は瞬間的に生成する。

全体の環境条件として、仮にA点を仮定した場合、従来の方法ではガスハイドレートの核は少ない確率でしか生成しない。しかし、超微小気泡においては自己圧縮の過程で、気泡周囲にガス分子を濃厚に溶解させるため、近傍水溶液の条件はA→B→Cと変化していく。最終的には無限に近い条件まで圧力の上昇が期待できるわけであるから、途中で必ず準安定の限界を踏み越えていく。そのため、環境条件はA点でありながら、強制的なガスハイドレートの核形成が実現される。A点はガスハイドレートの安定領域の一部でもあるため、発生した核は自発的に成長を始めてガスハイドレート粒子になる。

#### 【0008】

その後、順次発生する超微小気泡はハイドレートの成長に必要なガス分子を水溶液中に供給する役割も担う。超微小気泡は大きな比表面積を持つため、ガスの溶解能力にも優れている。ハイドレート生成時に、水溶液表面での気泡破裂を確認することは不可能であった。これは圧壊が効率的に行われていることを示しており、また同時に、ハイドレートの成長に必要なガス分子の供給方法として超微小気泡が優れていることを示している。

#### 【0009】

本発明について実施例を用いてさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

##### (実施例1)

高圧容器内において、蒸留水中にキセノン(Xe)の超微小気泡を放出させガスハイドレートの生成条件を調べた。超微小気泡の作成には旋回2相流方式(特開2000-447号公報)を利用した。圧力は0.3 MPa(ゲージ圧)であり、

水温は8.0℃である。微小気泡発生装置の作動は3分間行った。その時の超微小気泡の粒径分布を図5の黒色の棒グラフに示す。停止後、約1分後からガスハイドレート粒子の発生が確認され始めた。停止後、約3分時点でのガスハイドレート粒子の分布を図5のグレーの棒グラフに示す。気泡分布に比べて遙かに多量の粒子数を示している。これは微小気泡発生時に生成し、蓄積されたガスハイドレート核が時間経過と共に成長して、液中パーティクルカウンターで計測可能となったためである。微小な粒子ほど個数が多いのは、計測時点において、まだハイドレート粒子が成長していることを示している。

なお、同じ圧力条件の下で水温を上昇させたところ、8.7℃においてハイドレートの消滅を確認した。このことは、このガスハイドレートの平衡条件が8.7℃程度であることを示している。同じ圧力で比較した場合に、通常の方法では平衡条件よりも少なくとも4℃程度の過冷却が必要であるとされているが、超微小気泡を利用した本発明による方法では、わずか0.7℃の過冷却でガスハイドレートの生成が可能であった。

#### 【0010】

#### 【本発明の効果】

本発明によれば、上昇速度が1mm/秒以下の性質を持つ直径50μm以下の超微小気泡の持つ自己圧縮効果と圧壊現象により、ガスハイドレートの核を強制的に生成させることが可能である。これにより、ガスハイドレートを極めて効率よく生成することが可能である。

本発明によれば、超微小気泡の大きな比表面積効果により、水溶液中でのガスハイドレートの成長に必要なガス分子を極めて効果的に供給することが可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

微小気泡発生装置の概略図

#### 【図2】

超微小気泡の上昇速度の説明図

#### 【図3】

超微小気泡の縮小と圧壊（実測値）の模式図

【図4】

本発明で用いた超微小気泡やガスハイドレートの観察装置の概略図

【図5】

超微小気泡とガスハイドレート粒子の粒径分布の実測図

【図6】

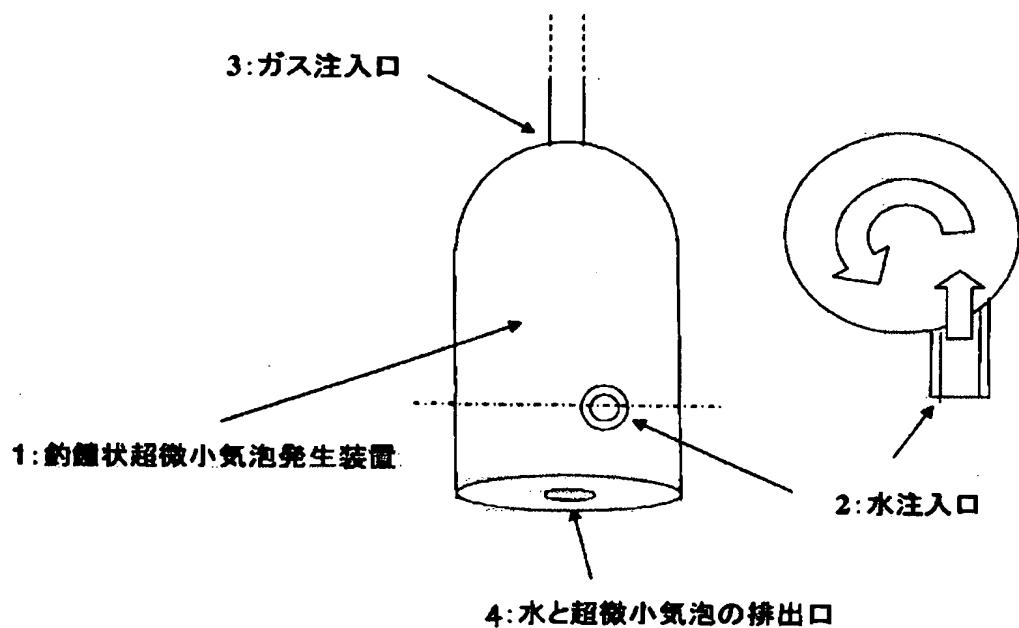
超微小気泡が圧壊過程においてガスハイドレート核を生成するメカニズムの説明図

【符号の説明】

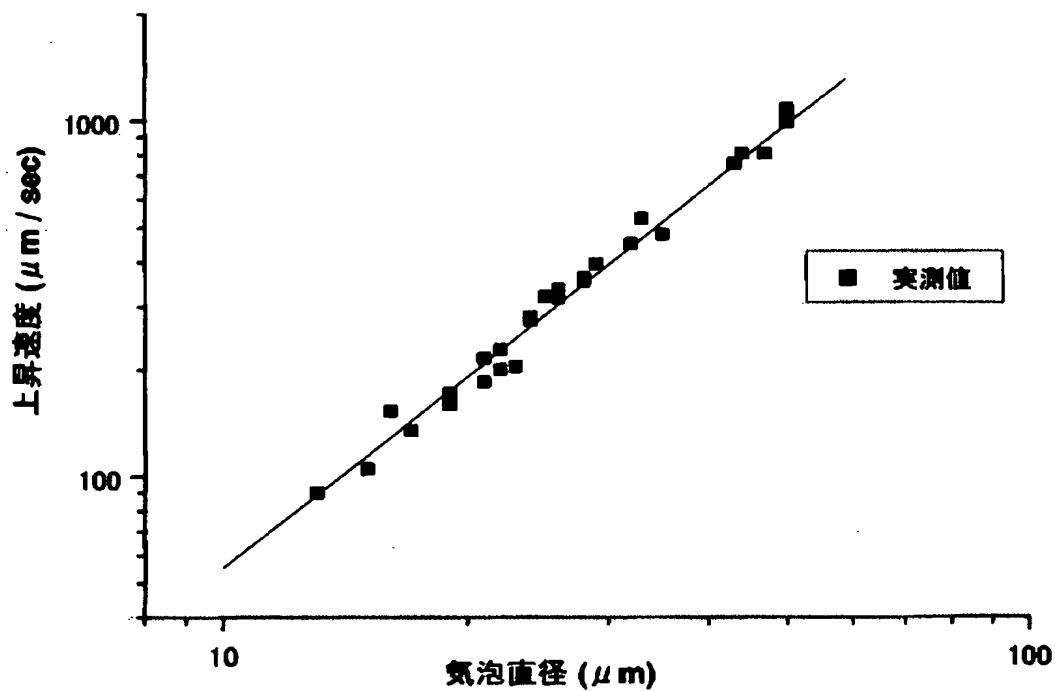
- 1 釣鐘状超微小気泡発生装置である。
- 2 水注入口
- 3 ガス注入口
- 4 水と超微小気泡の排出口
- 5 容器
- 6 水ポンプ
- 7 ガスポンベ
- 8 液中パーティクルカウンター
- 9 C C D カメラ

【書類名】 図面

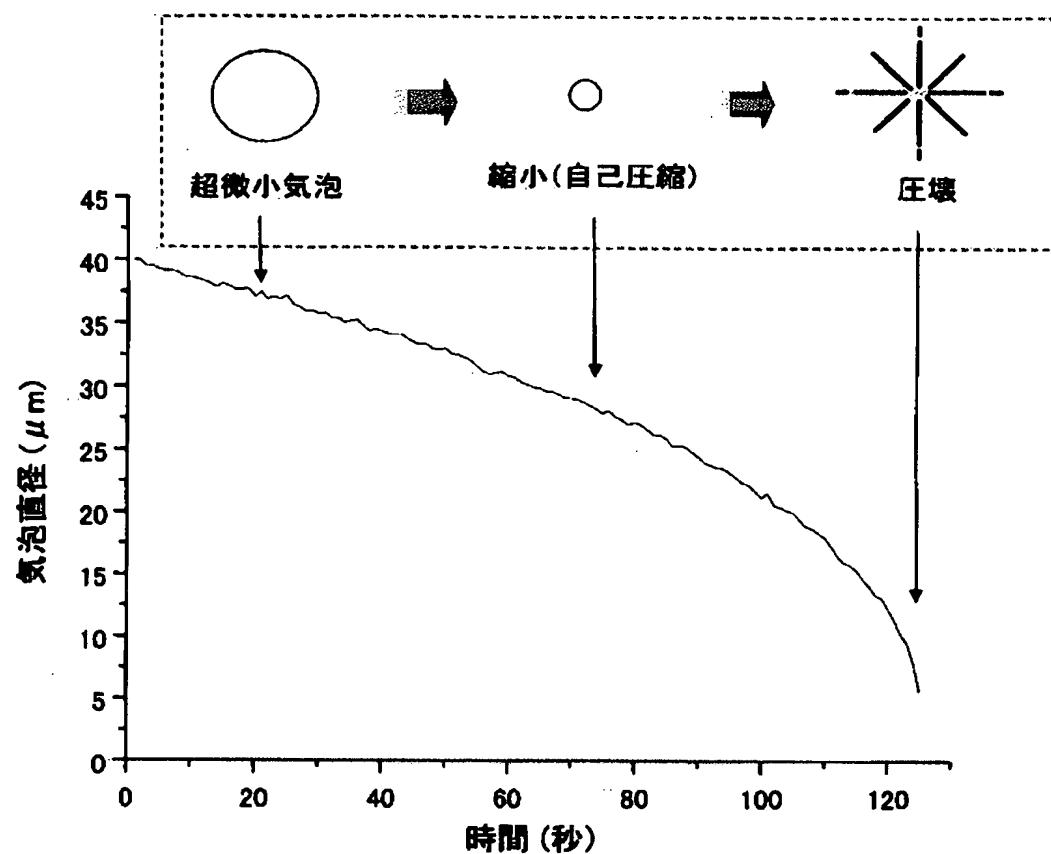
【図1】



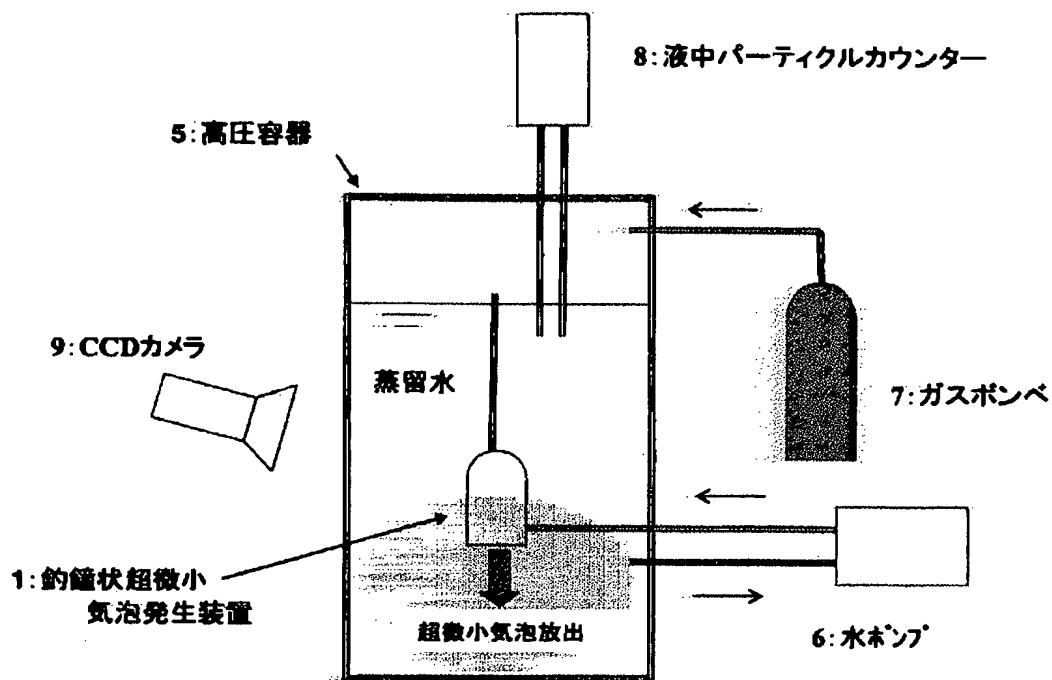
【図2】



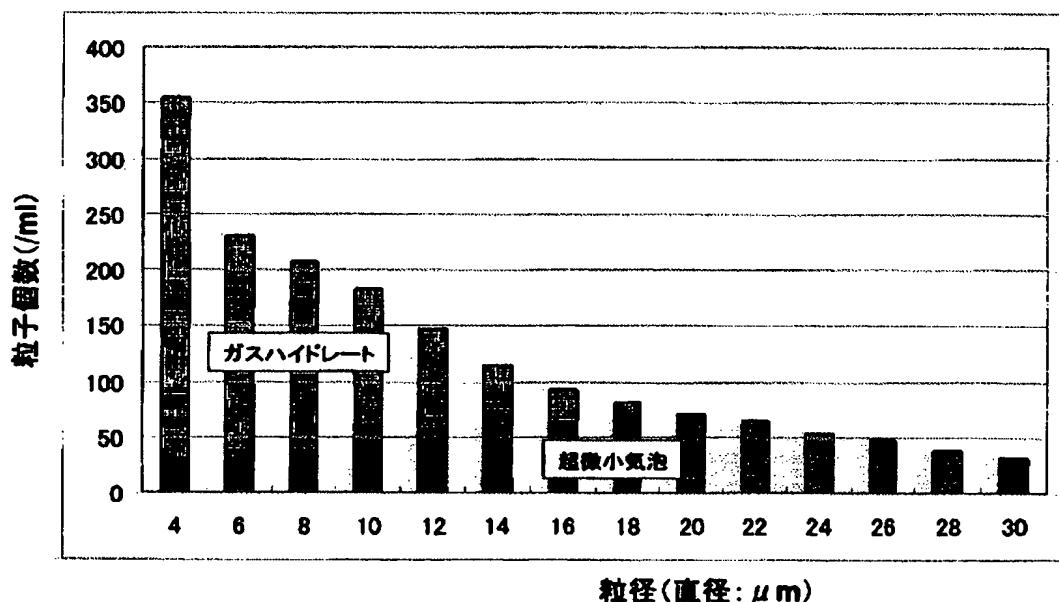
【図3】



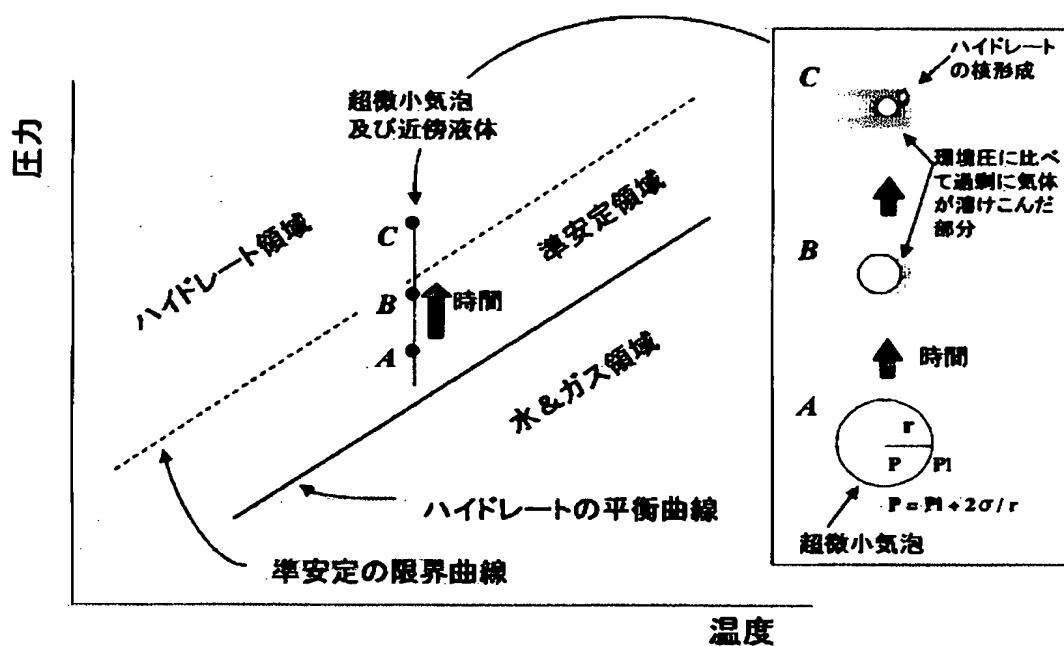
【図4】



【図5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高価で大がかりな装置を用いることなく、効率よく、ガスハイドレートを製造する方法を提供する。

【解決手段】 水中において、水圧1気圧以上で、上昇速度が1mm/秒よりも遅い性質を示す直径が50μm以下のガスの超微小気泡を発生させ、超微小気泡の自己圧縮効果と圧壊現象によりハイドレート核を強制的に生成させると共に、大きな比表面積による気体溶解能により、超微小気泡を水中に溶解させた水溶液を用いてハイドレートを生成することを特徴とするガスハイドレートの製造方法。

【選択図】 図5

## 認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-057688  
受付番号 50300351865  
書類名 特許願  
担当官 第二担当上席 0091  
作成日 平成15年 3月 5日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】 平成15年 3月 4日

次頁無

出証特2004-3004955

特願 2003-057688

出願人履歴情報

識別番号 [301021533]

1. 変更年月日 2001年 4月 2日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区霞が関 1-3-1  
氏 名 独立行政法人産業技術総合研究所